

Kraków, 19.04.2023

Dr hab. inż. Beata Dubiel, profesor uczelni
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej
Al. A. Mickiewicza 30
30-059 Kraków

Recenzja

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Mileny Kierat

***pt. Wpływ pierwiastków stopowych na mikrostrukturę oraz właściwości nowych
nadstopów kobaltu umacnianych fazą L_{12}***

1. Ocena tematyki rozprawy

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Mileny Kierat została opracowana pod kierunkiem Pana dr hab. inż. Stanisława Roskosza, profesora Politechniki Śląskiej. Promotorem pomocniczym jest dr inż. Agnieszka Tomaszewska.

Tematyka rozprawy dotyczy nowej generacji nadstopów na osnwie kobaltu umacnianych wydzieleniami fazy międzymetalicznej γ' o strukturze L_{12} . Nadstopy to ciągle unowocześniana grupa materiałów żarowytrzymałych na osnwie Ni, Fe i Co przeznaczonych do pracy w wysokiej temperaturze i agresywnym korozyjnie środowisku gazów utleniających. Wykonuje się z nich odpowiedzialne części silników lotniczych oraz urządzeń stosowanych w kosmonautyce, energetyce i w innych dziedzinach techniki. Wymagane właściwości nadstopów uzyskuje się poprzez dobór składu chemicznego oraz procesu wytwarzania, który umożliwia odpowiednie ukształtowanie ich mikrostruktury. Dalsze zwiększenie trwałości eksploatacyjnej elementów konstrukcyjnych pracujących w wysokiej temperaturze wymaga opracowania nowych gatunków nadstopów, które w zależności od ich składu chemicznego i procesu wytwarzania są umocnione granicami ziaren, roztworowo, wydzieleniowo lub dyspersyjnie. Spośród nadstopów najszerze zastosowanie znalazły nadstopy niklu. Wśród nich największą żarowytrzymałością charakteryzują się nadstopy niklu umacniane wydzieleniowo cząstkami międzymetalicznej fazy γ' $Ni_3(Al,Ti)$ o strukturze regularnej wykazującej cechy struktury uporządkowanej, oznaczanej jako L_{12} według *Strukturbericht*.

Koherentne z osnową γ wydzielenia fazy γ' powodują duże umocnienie i wzrost wytrzymałości nadstopów na rozciąganie i pełzanie w wysokiej temperaturze.

Nadstopy na osnowie kobaltu charakteryzują się dużą odpornością na korozję i wytrzymałością zmęczeniową oraz temperaturą topnienia wyższą od nadstopów niklu. Stosowane są na elementy odporne na korozję chemiczną i o podwyższonej odporności na zużycie. Ich zastosowanie do pracy w warunkach dużych obciążeń w wysokiej temperaturze do niedawna było ograniczone, głównie z powodu ograniczonej efektywności umocnienia roztworowego i wydzieleniowego cząstkami węglików oraz braku możliwości umocnienia wydzieleniowego cząstkami faz międzymetalicznych. Bardzo ważnym etapem w rozwoju nadstopów kobaltu było wynalezienie w 2006 r. przez Sato i wsp. nowych stopów z układu Co-Al-W, w których możliwe jest umocnienie wydzieleniowe cząstkami fazy międzymetalicznej γ' $\text{Co}_3(\text{Al},\text{W})$ o strukturze L_{12} , koherentnymi z osnową γ , podobnie jak w przypadku umocnienia nadstopów niklu cząstkami fazy $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$. Rozpoczęto wówczas badania nad opracowaniem nowej grupy nadstopów kobaltu umacnianych wydzieleniowo cząstkami fazy γ' , których zastosowanie na silnie obciążone elementy gorącej części turbin gazowych ma umożliwić zwiększenie ich maksymalnej temperatury pracy, a zatem i sprawności. Zainteresowanie licznych grup badawczych tą nową grupą materiałów doprowadziło do opracowania nadstopów z układów Co-Al-X, i (Co,Ni)-Al-X, w których $X = \text{W}, \text{Mo}, \text{Nb}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Ta}$. Stopy te dzielą się na zawierające wolfram i bezwolframowe. Dla uzyskania wymaganej stabilności fazy γ' w wysokiej temperaturze w nadstopach kobaltu konieczne jest dodatnie dużej zawartości wolframu, co powoduje zwiększenie ich gęstości, utrudnia ujednorodnienie struktury odlewów oraz sprzyja wydzielaniu się cząstek kruchej fazy Co_3W . Bardzo ważnym wymaganiem stawianym nadstopom przeznaczonym dla lotnictwa jest wysoka wytrzymałość względna, dlatego w celu obniżenia gęstości nadstopów kobaltu umacnianych cząstkami fazy γ' prowadzone są badania nad rozwojem stopów bezwolframowych.

W swojej pracy doktorskiej Pani mgr inż. Milena Kierat podjęła się ambitnego zadania zaprojektowania i wytworzenia bezwolframowych nadstopów kobaltu oraz scharakteryzowania ich mikrostruktury i wybranych właściwości. W oparciu o krytyczną analizę literatury zdecydowała się na wybranie do badań stopu Co-10Al-5Mo-2Nb, do którego wprowadziła dodatki niklu, chromu i tytanu.

W świetle aktualnego stanu wiedzy tematyka pracy doktorskiej Pani Mileny Kierat dotycząca zbadania wpływu pierwiastków stopowych na mikrostrukturę i właściwości nowych nadstopów kobaltu umacnianych wydzieleniowo cząstkami fazy γ' o strukturze $L1_2$ jest aktualna, nowatorska i oryginalna. Prowadzenie badań z tej tematyki jest istotne dla uzyskania nowej wiedzy w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa na temat nowych materiałów żarowytrzymałych o polepszonych właściwościach.

2. Charakterystyka układu i treść rozprawy

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Mileny Kierat liczy 168 stron i posiada klasyczny układ z podziałem na część teoretyczną oraz część badawczą. Na końcu pracy zamieszczono spis bibliografii oraz krótkie streszczenie w języku polskim i angielskim.

Bibliografia obejmuje 153 pozycje literaturowe, w tym jeden artykuł, w którym Doktorantka jest współautorem. Źródła bibliograficzne obejmują monografie oraz artykuły w renomowanych czasopismach naukowych. W zdecydowanej większości są to publikacje zagraniczne. Dobór pozycji literaturowych jest odpowiedni i świadczy o tym, że Autorka wykonała pracochłonne i rzetelne studium stanu zagadnienia.

Część teoretyczna pracy została podzielona na trzy rozdziały. W rozdziale 1 Doktorantka przedstawiła krótko ogólną charakterystykę nadstopów na osnowie niklu, kobaltu i żelaza. Rozdział 2, poświęcony nadstopom na osnowie kobaltu, składa się z ośmiu podrozdziałów. W podrozdziałach 2.1 – 2.3 Autorka omówiła kolejno skład chemiczny, składniki fazowe mikrostruktury i ich wpływ na właściwości mechaniczne nadstopów kobaltu oraz stabilność strukturalną fazy γ' o strukturze $L1_2$. Podrozdział 2.4 zawiera porównanie nadstopów na osnowie niklu i kobaltu. Kolejne podrozdziały 2.5 – 2.8 dotyczą przeglądu stanu wiedzy na temat nowego typu nadstopów kobaltu umacnianych cząstkami fazy γ' , w tym charakterystyki nadstopów z tej grupy nie zawierających w swoim składzie wolframu, układów równowagi fazowej Co-Al-X oraz faz w nich występujących. Uwzględniając najnowsze doniesienia literaturowe z tej tematyki Doktorantka przytoczyła najistotniejsze dane dotyczące prac nad kształtowaniem mikrostruktury i właściwości nowych nadstopów kobaltu i ich syntetyczną analizę.

W rozdziale 3 Doktorantka podsumowała przegląd literatury. Wskazała na brak informacji dotyczących charakterystyki struktury pierwotnej nadstopów kobaltu umacnianych cząstkami fazy γ' , doboru warunków ich obróbki cieplnej i charakterystyki mikrostruktury po obróbce

cieplnej. Zwróciła także uwagę na konieczność uzupełnienia wiedzy na temat wpływu pierwiastków stopowych na właściwości mechaniczne tych nadstopów.

Część teoretyczna pracy została opracowana rzetelnie, z uwzględnieniem najistotniejszych zagadnień dotyczących tematyki pracy. Analiza opublikowanych dotychczas osiągnięć innych badaczy umożliwiła Doktorantce sformułowanie tezy pracy, ukierunkowanej na uzupełnienie wiedzy na temat nowych nadstopów kobaltu umacnianych cząstkami fazy γ' . Przyjęta teza rozprawy doktorskiej jest następująca:

„Wprowadzenie do stopu podstawowego Co-10Al-5Mo-2Nb dodatków stopowych w postaci niklu, chromu i tytanu będzie wpływać na wysokotemperaturowe właściwości użytkowe stopu poprzez zmianę temperatury solvus przemiany porządek-nieporządek i zmianę ilości i morfologii tworzącej się fazy umacniającej typu L1₂. Dobór odpowiednich parametrów obróbki cieplnej pozwoli na usunięcie ze struktury pierwotnej stopów faz topologicznie zwartych i uzyskanie korzystnej pod względem morfologicznym dwufazowej struktury typu γ - γ''' ”.

Sformułowana teza jest tezą naukową i wynikają z niej bezpośrednio naukowy i użyteczny cel pracy. Doktorantka wskazała, że:

„Celem naukowym badań jest analiza wpływu poszczególnych składników stopowych na takie parametry jak: temperatura solvus, morfologia fazy umacniającej, oraz typ i morfologię wydzielen fazy topologicznie zwartych w strukturze pierwotnej stopów.”

oraz

„Celem użytecznym jest określenie optymalnych parametrów obróbki cieplnej wybranych stopów z grupy Co-(Ni)-Al-Mo-Nb-(Cr, Ti).”

Przyjęte cele pracy uważam za słuszne i poprawnie sformułowane. Nowe nadstopy kobaltu są przewidziane do zastosowania w przemyśle lotniczym, zatem realizacja pracy oprócz aspektów naukowych ma również znaczenie użyteczne.

Dla osiągnięcia zamierzonych celów pracy Doktorantka opracowała program badań własnych, który przedstawiła schematycznie na rys. 16. Realizacja zamierzonych celów pracy wymagała wykonania dużej ilości badań, począwszy od zaprojektowania składów chemicznych nowych nadstopów kobaltu i wykonania ich wytopów, poprzez dobranie warunków obróbki cieplnej oraz wykonanie procesu przesycania i starzenia dla wybranych wartości temperatury,

a następnie scharakteryzowania mikrostruktury w stanie wyjściowym i po poszczególnych wariantach obróbki cieplnej.

Na początku części badawczej pracy Doktorantka scharakteryzowała sposób przygotowania materiału do badań – czterech bezwolframowych nadstopów kobaltu, spośród których Co-10Al-5Mo-2Nb jest stopem bazowym, a pozostałe nadstopy stanowią jego modyfikacje zawierające odpowiednio dodatek niklu (Co-20Ni-10Al-5Mo-2Nb), niklu i chromu (Co-20Ni-10Al-10Cr-5Mo-2Nb) oraz niklu i tytanu (Co-20Ni-10Al-5Mo-2Nb-2Ti). W dalszej części przedstawiła metodykę wykonania odlewów oraz dobrane warianty obróbki cieplnej.

W badaniach własnych Doktorantka wykorzystwała wiele nowoczesnych metod badawczych, takich jak symulacje procesu krystalizacji metodą CALPHAD, mapy struktury, termiczna analiza różnicowa, mikroskopia świetlna i elektronowa (TEM, SEM, STEM) oraz mikroanaliza składu chemicznego z wykorzystaniem spektroskopii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii (EDS). W eksperymentach służących określeniu właściwości mechanicznych Doktorantka wykorzystwała pomiary twardości metodą Vickersa. Metody te zostały odpowiednio dobrane dla scharakteryzowania mikrostruktury i właściwości badanych nadstopów w stanie wyjściowym i po obróbce cieplnej. Zastosowanie wielu metod umożliwiło wykonanie wszechstronnej i wnikliwej analizy mikrostruktury, a przez to zrealizowanie zamierzonych celów pracy. Na uznanie zasługuje zwłaszcza umiejętne połączenie metody map mikrostruktury i symulacji CALPHAD z badaniami mikroskopowymi, które stanowi nowatorskie podejście do analizy składników fazowych mikrostruktury nadstopów kobaltu.

Pierwszą część wyników badań własnych stanowią rezultaty badań mikrostruktury odlewów zaprojektowanych nadstopów kobaltu przedstawione w rozdziale 8. Doktorantka wykonała badania mikrostruktury metodami LM, SEM, TEM i STEM oraz analizę składu chemicznego za pomocą EDS. Przewidywany skład fazowy nadstopów wyznaczyła przy użyciu metody CALPHAD oraz map struktury. Wykonała także analizę fazową wybranych wydzieleni za pomocą dyfrakcji elektronów w TEM.

W oparciu o wyniki badań wykonanych wieloma metodami Doktorantka wykazała istotne różnice w składzie fazowym badanych stopów w stanie po odlaniu. Podała zarówno fazy prognozowane, jak i zidentyfikowane za pomocą dyfrakcji elektronów w TEM. Wykorzystując dane dotyczące zmian składu chemicznego fazy ciekłej w trakcie procesu krystalizacji określiła tak zwane „ścieżki krystalizacji” badanych nadstopów kobaltu.

Podsumowanie badań składu fazowego nadstopów w stanie po odlaniu Doktorantka przedstawiła w Rozdziale 9. Stwierdziła, że w nadstopie bazowym Co-10Al-5Mo-2Nb w osnowie fazy γ występowały liczne wydzielania fazy μ oraz fazy Lavesa $\text{Co}_2(\text{Nb}, \text{Al}, \text{Mo})$. Ponadto prognozowane fazy, które mogą występować w tym nadstopie to faza η $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{Nb}$ strukturze D_{024} , faza β CoAl o strukturze B2 oraz faza Lavesa o strukturze C14. W nadstopie z dodatkiem niklu Co-20Ni-10Al-5Mo-2Nb skład fazowy był zbliżony jak w nadstopie bazowym. Z kolei w nadstopie z dodatkiem niklu i chromu Co-20Ni-10Al-10Cr-5Mo-2Nb w stanie po odlaniu zaobserwowano wydzielania fazy γ' Co_3Al o strukturze L_{12} . W tym stopie występowały także wydzielania faz Lavesa Co_3Mo o strukturze C36 i Co_2Mo o strukturze C14 oraz fazy CoMo o strukturze B2. W nadstopie z dodatkiem niklu i tytanu Co-20Ni-10Al-5Mo-2Nb-2Ti po odlaniu stwierdzono występowanie wydzieleni fazy CoTi o strukturze B2, fazy Lavesa Co_2Ti o strukturze C14 oraz azotków TiN. W podsumowaniu wspomniano także o występowaniu wydzieleni fazy Lavesa Co_3Ti o strukturze C36, jednak w dokumentacji wyników badań nie zamieszczono dyfraktogramów elektronowych potwierdzających identyfikację tej fazy.

Niewątpliwie istotnym rezultatem tych badań jest stwierdzenie, że dodatek molibdenu i niobu sprzyja tworzeniu się wydzieleni fazy μ i fazy η o strukturze topologicznie zwarcie wypełnionej TCP, faz Lavesa Co_2Mo i Co_3Mo oraz fazy β CoMo. Stwierdzono także, że wprowadzenie niewielkiej zawartości tytanu oraz dużej ilości chromu nie wpływa istotnie na wydzielanie się faz TCP. Wskazano także na możliwość ograniczenia występowania faz TCP poprzez dodatek niklu do nadstopów kobaltu.

W dalszej części pracy w rozdziale 10 Autorka przedstawiła wyniki badań mających na celu opracowanie warunków przesycania i starzenia zaprojektowanych nowych nadstopów kobaltu, umożliwiających uzyskanie mikrostruktury γ - γ' z jak największym udziałem fazy umacniającej. W oparciu o przeprowadzone analizy DTA wykazała, że nadstop bazowy charakteryzuje się najmniejszą temperaturą *solvus*, a jej zwiększenie umożliwia wprowadzenie niklu lub tytanu. Przeprowadzone badania wpływu szybkości chłodzenia przy przesycaniu na wydzielanie się cząstek fazy γ' wykazały, że chłodzenie w wodzie i w powietrzu umożliwia otrzymanie struktury przesyconego austenitu kobaltowego. Z kolei w oparciu o ponowne badania DTA próbek po przesycaniu wyznaczono zakres temperatury starzenia 800 - 1050°C i dobrano czas 3 godziny. Doktorantka przeprowadziła badania mikrostruktury próbek po przesycaniu i starzeniu za pomocą SEM. Wykazała, że wszystkich analizowanych nadstopach

obróbka cieplna doprowadziła do uzyskania wydzieleni fazy γ' . Na podstawie porównania rozmiarów i kształtu cząstek wydzieleni fazy γ' stwierdziła, że najkorzystniejsze rezultaty uzyskano w nadstopach z dodatkiem niklu i tytanu, w których wydzielenia mają kształt sześcienny. Wykazała także, że dodatek chromu sprzyja wydzielaniu cząstek fazy γ' o kształcie kulistym i globularnym, który może wpływać na uzyskanie mniejszej wytrzymałości w wysokiej temperaturze w porównaniu do nadstopów zawierających wydzielenia o kształcie sześciennym. Istotnym wynikiem tej części pracy jest wykazanie, że odpowiednio dobrany skład chemiczny oraz warunki przesycania i starzenia umożliwiają uzyskanie pożądanej mikrostruktury γ - γ' bezwolframowych nadstopów kobaltu.

W kolejnej części pracy w rozdziale 11 Doktorantka porównała wartości twardości badanych nadstopów kobaltu w stanie po odlaniu, po przesycaniu i chłodzeniu w różnych ośrodkach (w powietrzu, w wodzie i z piecem) oraz po przesycaniu z chłodzeniem w wodzie i starzeniu. Skorelowała wyniki pomiarów twardości ze składem fazowym badanych wariantów nadstopów oraz kształtem i rozmiarami składników struktury. Przedstawiła krytyczną analizę uzyskanych wyników i wykazała, że najsilniejszy efekt umocnienia uzyskano w nadstopie z dodatkiem niklu i tytanu Co-20Ni-10Al-5Mo-2Nb-2Ti po starzeniu w temperaturze 1050°C wskutek całkowitego rozpuszczenia się cząstek wydzieleni pierwotnych fazy γ' , a następnie wydzielenia się wtórnych cząstek tej fazy γ' o niewielkich rozmiarach.

W podsumowaniu uzyskanych wyników badań Doktorantka sformułowała poprawne wnioski końcowe.

3. Ocena rozprawy

Recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr inż. Mileny Kierat jest na bardzo dobrym poziomie. Badania naukowe mające na celu opracowanie i scharakteryzowanie nowych nadstopów kobaltu są aktualne i ważne dla uzupełnienia wiedzy dotyczącej wpływu pierwiastków stopowych i warunków obróbki cieplnej na skład fazowy i morfologię składników struktury w tych nadstopów. Jest to niewątpliwie trudny problem, wymagający wykonania szeroko zakrojonych badań.

Doktorantka opracowała przegląd literatury przedmiotu, w którym zawarła najistotniejsze informacje dotyczące projektowania składu chemicznego, wytwarzania i charakteryzowania nadstopów kobaltu umacnianych wydzieleniowo cząstkami fazy γ' .

Wskazała, że opracowanie nowych bezwolframowych nadstopów z tej grupy stanowi istotne wyzwanie badawcze, które do tej pory nie było zrealizowane. Sformułowany cel pracy wynikający z krytycznej analizy stanu zagadnienia jest w pełni uzasadniony.

Dla zrealizowania zamierzonego celu Pani mgr inż. Milena Kierat wykonała bardzo obszerne badania własne. Z pewnością były to badania pracochłonne i czasochłonne, wymagające umiejętnego planowania zadań oraz doboru właściwych metod badawczych. Doktorantka wykazała się umiejętnościami posługiwania się nowoczesną aparaturą oraz metodami modelowania termodynamicznego i tworzenia map struktury w oparciu o wyniki mikroanalizy składu chemicznego osnowy i wydzieleni. Zaprezentowała szczegółowo uzyskane wyniki oraz poprawnie je zinterpretowała. Przeprowadziła pogłębioną dyskusję wyników badań własnych, w której niestety zabrakło odniesienia do doniesień literaturowych. Jest to w pewnym sensie zrozumiałe, ponieważ były to badania nowo zaprojektowanych materiałów, nie będące dotychczas przedmiotem publikacji w literaturze naukowej. Doktorantka udowodniła postawioną tezę pracy i zrealizowała zamierzone cele badawcze.

Za najistotniejsze osiągnięcia pracy uważam:

- Określenie wpływu składu chemicznego i warunków obróbki cieplnej nowych nadstopów kobaltu na ich mikrostrukturę i twardość.
- Wskazanie, że wskutek przesycania i starzenia w wybranych warunkach najkorzystniejszą morfologię i rozmiary cząstek fazy γ' spośród badanych nadstopów uzyskano w nadstopie z dodatkiem niklu i tytanu Co-20Ni-10Al-5Mo-2Nb.

Oceniając bardzo pozytywnie pracę doktorską, po jej przeczytaniu sformułowałam kilka uwag dyskusyjnych i krytycznych. W szczególności proszę o przedyskutowanie następujących zagadnień:

- 1) Przedstawiona interpretacja wyników analizy fazowej nadstopu z dodatkiem niklu i tytanu Co-20Ni-10Al-5Mo-2Nb-2Ti w stanie po odlaniu nie uwzględnia cząstek wydzieleni rozdzielonych wąskimi kanałami osnowy γ , które można zaobserwować na obrazach TEM w jasnym i ciemnym polu na rys. 71-74. Czy na podstawie uzyskanych wyników badań mikrostruktury i analizy faz prognozowanych można zidentyfikować tę fazę?
- 2) W pracy stwierdzono, że dodatek chromu w nadstopie Co-20Ni-10Al-10Cr-5Mo-2Nb wpływa niekorzystnie na morfologię cząstek fazy γ' , ponieważ sprzyja wydzielaniu cząstek

o kształcie kulistym czy też globularnym, co może skutkować obniżeniem właściwości wytrzymałościowych w wysokiej temperaturze. Z kolei w przeglądzie literatury przytoczono wyniki badań opisane w pracy [44] ujętej w bibliografii, które wskazują, że w obecności niklu dodatek chromu powoduje poprawę odporności na pełzanie nadstopów kobaltu. Czy można zatem jednoznacznie stwierdzić, że wpływ chromu na właściwości wytrzymałościowe w wysokiej temperaturze jest korzystny lub niekorzystny? Od czego oprócz kształtu cząstek fazy γ' to zależy?

Uwagi krytyczne do pracy są następujące:

- Pewien niedosyt stanowi brak ujednolicenia w pracy nazewnictwa składników fazowych nadstopów kobaltu. W tytule zamiast nazwy fazy γ' użyto oznaczenia jej struktury według Strukturbericht – L1₂. Z kolei w tekście pracy używane są zamiennie nazwy, struktury i wzory chemiczne faz, np. faza η i faza DO₂₄, albo faza Lavesa typu C14 i wydzielenia typu Co₂(Nb,Al,Mo). Ze względu na szeroki zakres metod badawczych użytych do prognozowania i wyznaczania składu fazowego i bardzo dużą ilość wyników, brak ujednoliconej terminologii utrudnia czytelnikowi rozeznanie się w obszernych wynikach badań i ich porównaniu dla różnych nadstopów.
- W ocenie struktury pierwotnej odlewów badanych nadstopów wskazano na różnice w morfologii ziaren w różnych strefach wlewków. Szkoda, że na rys. 17, 34, 46 i 60, które przedstawiają strukturę dendrytyczną odlewów obserwowaną za pomocą mikroskopu świetlnego nie zamieszczono zdjęć wykonanych przy małym powiększeniu lub obrazów złożonych z kilku połączonych ze sobą zdjęć, na których widoczne byłyby wszystkie opisywane strefy różniące się wielkością i kształtem ziaren. Porównanie wielkości ziaren na mikrofotografiach zamieszczonych na ww. rysunkach utrudnia zbyt mała czcionka w opisie powiększenia.
- W pracy zabrakło informacji na temat baz danych krystalograficznych, którymi posłużono się do rozwiązania obrazów dyfrakcji elektronów. Nie zamieszczono także wyników mikroanalizy EDS wykorzystanych przy doborze cząstek do analizy dyfrakcyjnej za pomocą TEM, której wyniki zamieszczono na rys. 29-30, 32-33, 44-45 i 56-59.

Praca jest poprawnie opracowana pod względem edytorskim. Bogaty materiał ilustracyjny w postaci licznych mikrofotografii, wykresów i schematów dobrze dokumentuje

uzyskane wyniki badań. Język rozprawy jest na dobrym poziomie. Autorka umiejętnie posługuje się terminologią specjalistyczną z zakresu inżynierii materiałowej. Niestety nie ustrzegła się licznych błędów typowych dla edycji komputerowej oraz błędów językowych i stylistycznych. Dostrzeżone błędy oraz uwagi o charakterze dyskusyjnym i krytycznym nie pomniejszają merytorycznej wartości recenzowanej pracy.

4. Wniosek końcowy

Mając na uwadze aktualny temat pracy, precyzyjne sformułowanie celów badań oraz ich zrealizowanie w oparciu o wyniki uzyskane w rezultacie dobrze zaplanowanych badań wysoko oceniam rozprawę doktorską Pani mgr inż. Mileny Kierat. W oparciu o sporządzoną opinię stwierdzam, że praca spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Mileny Kierat do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie biorąc pod uwagę wyjątkowo szeroki jak na pracę doktorską zakres wykonanych badań oraz wysoką wartość naukową otrzymanych wyników wnoszę również o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Mileny Kierat.

